

Docket No. 214814280/btm



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Naomichi MIYAKAWA

GAU: 1724

SERIAL NO: 09/975,262

EXAMINER:

FILED: October 12, 2001

FOR: METHOD FOR PRODUCING A SILICON NITRIDE FILTER

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

#4/
3-22-02
RECEIVED
MAR 21 2002
TC 1700

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-313955	October 13, 2000
JAPAN	2000-313956	October 13, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number . Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

William E. Beaumont

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Registration Number 30,996

[Signature]
Norman F. Oblon
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

09/975,262



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年10月13日

出願番号
Application Number:

特願2000-313955

出願人
Applicant(s):

旭硝子株式会社

RECEIVED

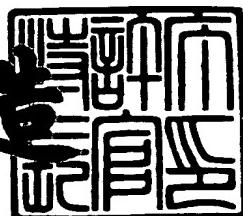
MAR 21 2002

TC 1700

2001年 9月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3088608

【書類名】 特許願
【整理番号】 20000472
【提出日】 平成12年10月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/66
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
【氏名】 宮川 直通
【特許出願人】
【識別番号】 000000044
【氏名又は名称】 旭硝子株式会社
【代表者】 石津 進也
【電話番号】 03-3218-5645
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 042619
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化ケイ素フィルタの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子直径が1～30μmである窒化ケイ素粒子35～90質量%と、気孔形成剤5～60質量%と、金属酸化物粒子0.1～5質量%とを含み、かつ前記窒化ケイ素粒子と前記気孔形成剤と前記金属酸化物粒子の合量が90質量%以上である成形体を窒素中で熱処理することにより実質的に窒化ケイ素からなる多孔質体とする窒化ケイ素フィルタの製造法。

【請求項2】

前記金属酸化物粒子がAl、Ca、Sr、Ba、Y、MgおよびYbからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を主成分とする請求項1記載の窒化ケイ素フィルタの製造法。

【請求項3】

前記気孔形成剤が球状の有機高分子粒子である請求項1または2記載の窒化ケイ素フィルタの製造法。

【請求項4】

前記フィルタの気孔率が30～80%である請求項1、2または3記載の窒化ケイ素フィルタの製造法。

【請求項5】

前記フィルタの水銀圧入法で測定される平均細孔直径が5～20μmである請求項1、2、3または4記載の窒化ケイ素フィルタの製造法。

【請求項6】

前記熱処理条件が、成形体を窒素雰囲気中で、温度1450～1800℃の範囲で2～5時間保持して熱処理を行うものである請求項1～5のいずれか記載の窒化ケイ素フィルタの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温排気ガス中に含まれる粉塵等を除去するために好適な窒化ケイ素フィルタの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化ケイ素は、耐熱性、耐食性、耐薬品性、強度等に優れた特性を有しており、高温や腐食性環境下での集塵、脱塵用フィルタやディーゼルエンジンの排ガス浄化フィルタとして期待されている。このような窒化ケイ素フィルタの製造法が提案されている。

【0003】

例えば、特開平6-256069には、粗粒の窒化ケイ素粒子とガラス粉末を混合後、成形、焼成する方法が提案されている。しかし、このような低融点物質を結合剤として添加する方法では窒化ケイ素の持つ耐熱性を大きく損なう問題がある。また、特開平7-187845、特開平8-59364には、それぞれ、窒化ケイ素粒子と有機ケイ素化合物の混合物、窒化ケイ素粒子とポリシラザンの混合物を出発原料とし、同様に成形体を焼成する方法が提案されている。しかし、ポリシラザンのような有機ケイ素化合物一般に高価であるため、これらを使用する方法は、製造原価、原料の入手しやすさなどの点で問題がある。

【0004】

一方、窒化ケイ素粒子のかわりに安価な金属ケイ素粒子を使用し、窒化処理を行うことによって窒化ケイ素フィルタを得る方法として、特開平1-188479には、金属ケイ素粒子と窒化ケイ素粒子からなる混合粉体を出発原料とし、窒化ケイ素粒子の窒化率が50%以下のフィルタを得る方法が提案されている。しかし、この方法では、窒化ケイ素粒子の窒化率が50%以下であるため、窒化されずに窒化ケイ素焼結体に残留する窒化ケイ素粒子が多く、窒化ケイ素の持つ優れた耐熱性、耐食性を損なうおそれがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、窒化ケイ素粒子を出発原料とし、しかも強度が高く、除塵、脱塵に最適な窒化ケイ素フィルタの製造法の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、平均粒子直径が1～30μmである窒化ケイ素粒子35～90質量%と、気孔形成剤5～60質量%と、金属酸化物粒子0.1～5質量%とを含み、かつ前記窒化ケイ素粒子と前記気孔形成剤と前記金属酸化物粒子の合量が90質量%以上である成形体を窒素中で熱処理することにより実質的に窒化ケイ素からなる多孔質体とする窒化ケイ素フィルタの製造法である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の窒化ケイ素フィルタの製造法（以下、本製造法という）では、気孔形成剤5～60質量%（以下、単に%という）と、平均粒子直径1～30μmの窒化ケイ素粒子35～90%と、金属酸化物粒子0.1～5%とを含む成形体を使用する。

【0008】

気孔形成剤は、熱処理時に分解などして飛散し、気孔を形成するものである。気孔形成剤が有機高分子粒子、特に熱分解性の高分子粒子であると熱処理過程で分解、飛散し、焼結体内に残留物を残さず得られる窒化ケイ素フィルタの特性を損なわないため好ましい。

【0009】

このような有機高分子としては、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロースなどがある。昇温中に、気孔形成剤として添加した有機高分子粒子が、熱処理の昇温段階で充分に熱分解されずに炭素として多く残留すると、その後の熱処理過程で炭化ケイ素が生成するおそれがあり、気孔を閉塞しやすくなるので好ましくない。その点、アクリル樹脂粒子を気孔形成剤とすると熱分解しやすく、炭素として残留する量が少ないため特に好ましい。

【0010】

気孔形成剤の含有量は、成形体中5～60%である。含有量が5%未満では、フィルタ機能を果たす気孔の割合が充分でなく、一方、含有量が60%を超えるとフィルタの気孔率は大きくなるものの、充分な強度が得られない。気孔形成剤

の含有量が成形体中15~40%であると、フィルタを高強度かつ高気孔率にできるため好ましい。

【0011】

さらに、気孔形成剤が球形であると形成される気孔も球状となり気孔率を高くしても強度の低下を抑制できる。また気孔形成剤が球形である場合、平均粒子直径が20~100μmであると好適である。気孔形成剤の平均粒子直径が20μm未満であると熱処理後得られる窒化ケイ素フィルタの平均細孔直径が5μm以下となり好ましくなく、一方、100μmを超えると熱処理後得られる窒化ケイ素フィルタの平均細孔直径が20μm超となって除塵等のフィルタとして好ましくない。

【0012】

本製造法に用いる窒化ケイ素粒子は、平均粒子直径が1~30μmである。窒化ケイ素粒子の平均粒子直径が1μm未満であると、成形体作成中などに外気の酸素や水分を吸着する量が増大し、窒化ケイ素粒子が酸化されて生成する二酸化ケイ素の量が大きくなりすぎる。また、窒化ケイ素粒子の平均粒子直径が30μmを超えると、最終的なフィルタとして、球状の気孔を形成できず、強度特性が低下する。なお、窒化ケイ素粒子の純度としては目的、用途に応じ適宜選択される。

【0013】

窒化ケイ素粒子の含有量としては、成形体中35~90%である。含有量が35%未満であると充分強度を維持しつつ耐熱性の高いフィルタを得ることが難しくなり、一方、含有量が90%を超えると気孔形成剤の含有量が少なくなるため気孔率を大きくできない。窒化ケイ素粒子の含有量が成形体中50~80%であると好ましい。

【0014】

本製造法に用いる金属酸化物粒子としてはAl、Ca、Sr、Ba、Y、MgおよびYbからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を主成分とする粒子を用いると焼結助剤的な効果があり高強度化できるので好ましい。金属酸化物粒子としては、金属酸化物粒子自身の他に、熱分解後、金属酸化物粒子となるよう

有機金属系化合物でもよい。

【0015】

金属酸化物粒子は粒度が細かい方がよく、平均粒子直径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、少ない量でフィルタ内に均一に分散しやすいので好ましい。金属酸化物粒子を添加することにより、気孔を形成する窒化ケイ素部分は緻密な組織となり、かつ形成される気孔は球状となる。金属酸化物粒子の含有量が成形体中0.1%未満では骨格となる窒化ケイ素マトリックスの組織を充分に緻密化できないため高い強度を得ることができず、また、含有量が成形体中5%を超えると窒化ケイ素のもつ耐熱性を損なうため好ましくない。

【0016】

本製造法において、気孔形成剤と窒化ケイ素粒子と金属酸化物粒子との合量は、成形体中90%以上である。気孔形成剤と窒化ケイ素粒子と金属酸化物粒子との合量が、成形体中90%未満であると所望の特性のフィルタを得ることができない。

【0017】

本製造法において、気孔形成剤と窒化ケイ素粒子と金属酸化物粒子とを含む成形体を作成する方法としては、プレス成形、押出成形、鋳込成形などの通常のセラミックス成形法が適宜採用される。なお、成形に際して、気孔形成剤とは別に有機バインダを加えてもよい。このような有機バインダとしては、ポリビニルアルコールまたはその変成物、デンプンまたはその変成物、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、アクリル樹脂またはアクリル系共重合体、酢酸ビニル樹脂または酢酸ビニル系共重合体、等の有機物を使用できる。このような有機バインダの添加量として成形体100質量部に対して1~10質量部とすると好ましい。なお、気孔形成剤が成形体のバインダの働きを兼ねてもよい。

【0018】

前記成形体を熱処理する条件としては、窒素雰囲気下で熱処理する。熱処理条件としては、窒素雰囲気下で $1450\sim1800^{\circ}\text{C}$ で2~5時間保持することが好ましい。温度範囲が 1450°C 未満であると窒化ケイ素粒子の焼結が進まない

ため好ましくなく、1800°Cを超えると窒化ケイ素粒子が分解するので好ましくない。保持時間が2時間未満であると粒子同士の結合が充分に進行しないため好ましくなく、一方、5時間を超えると、特に高温では窒化ケイ素が分解しやすくなり好ましくない。

【0019】

熱処理時の昇温速度は、成形体の大きさ、形状等により適宜選択されるが、脱脂工程は分解したガスが大量に発生するため、50~200°C/hとすると好ましい。

ここで窒素雰囲気とは、実質的に窒素のみを含み酸素を含まない雰囲気をいうが、他の不活性気体を含んでいてもよい。窒素分圧は50kPa以上が好ましい

【0020】

本製造法で得られる窒化ケイ素フィルタの気孔率は、30~80%であると好適である。気孔率は、アルキメデス法により測定する。気孔率が30%未満であると圧力損失が大きくなるためフィルタとして好ましくない。また気孔率が80%を超えると強度が低くなるためフィルタとして好ましくない。

【0021】

本製造法で得られる窒化ケイ素フィルタの水銀圧入法で測定された平均細孔直径は、5~20μmであると好ましい。平均細孔直径が5μm未満であるとフィルタ使用時の圧力損失が大きくなり好ましくない。平均細孔直径が20μmを超えるとディーゼルパティキュレートのような排気微粒子の捕捉除去がしにくくなるため好ましくない。

【0022】

【実施例】

以下に本発明の実施例（例1~例6）と比較例（例7~例8）を示す。なお、細孔特性は、水銀ポロシメータ（ユアサアイオニクス社製、商品名：AutoS CAN-33）で測定し、熱膨張係数は室温から1000°Cまでの範囲で示差熱型熱膨張測定機（リガク社製、商品名：TAS-100）により測定した。

【0023】

[例1]

平均粒子直径 5 μm の窒化ケイ素粒子 68 質量部に対し、平均粒子直径 20 μm の球状のアクリル樹脂粒子 30 質量部と粉末状酸化マグネシウム粒子 2 質量部を添加し、エチルアルコールを分散媒とし、ボールミルによって 2 時間混合した。乾燥後、この混合粉末を 60 mm × 60 mm のプレス金型に充填し、成形圧 19.6 MPa でプレス成形し、厚さ 10 mm の成形体を得た。該成形体を雰囲気制御電気炉で窒素雰囲気下で、室温から 500°C までを 60°C/h で昇温し、500°C から 1760°C までを 400°C/h で昇温し 1760°C で 4 時間保持して熱処理した。

【0024】

得られた焼結体の特性は、気孔率 60%、平均細孔直径 8 μm 、であった。この焼結体について熱膨張係数を測定したところ $2.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と低熱膨張であった。また焼結体から 4 mm × 3 mm × 40 mm サイズの曲げ試験片を切り出し、スパン 30 mm の 3 点曲げ強度を室温で測定した。荷重印加速度は 0.5 mm/min とした。その結果、曲げ強度は 40 MPa と高強度であった。焼結体の組織は、窒化ケイ素マトリックスは緻密で、その内部にアクリル樹脂により形成された球状の細孔が均質に分散しているのが認められた。

【0025】

[例2]

1760°C での保持時間を 4 時間から 1 時間に変更すること以外は、例 1 と同様にした。得られた焼結体の特性は、気孔率 65%、平均細孔直径 9.5 μm 、熱膨張係数 $3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、であった。また、例 1 と同様に測定した室温での 3 点曲げ強度は 25 MPa であった。焼結体の組織は、窒化ケイ素マトリックスは緻密で、その内部にアクリル樹脂により形成された球状の細孔が均質に分散しているのが認められた。

【0026】

[例3]

平均粒子直径 20 μm のアクリル樹脂粒子を平均粒子直径 60 μm の酢酸ビニル樹脂粒子に変更すること以外は、例 1 と同様にした。得られた焼結体の特性は

、気孔率59%、平均細孔直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、であった。また、例1と同様に測定した室温での3点曲げ強度は 20 MPa であった。焼結体の組織は、窒化ケイ素マトリックスは緻密で、その内部に酢酸ビニル樹脂粒子により形成された球状の細孔が均質に分散しているのが認められた。

【0027】

[例4]

窒化ケイ素粒子の添加量を48質量部、アクリル樹脂粒子の添加量を50質量部、粉末状酸化マグネシウム粒子の添加量を2質量部に変更すること以外は、例1と同様にした。得られた焼結体の特性は、気孔率80%、平均細孔直径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、熱膨張係数 $3.1\times 10^{-6}/\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、であった。また、例1と同様に測定した室温での3点曲げ強度は 5 MPa であった。焼結体の組織は、窒化ケイ素マトリックスは緻密で、その内部にアクリル樹脂により形成された球状の細孔が均質に分散しているのが認められた。

【0028】

[例5]

平均粒子直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の窒化ケイ素粒子60質量部に対し、平均粒子直径 $100\text{ }\mu\text{m}$ のアクリル樹脂粒子35質量部、粉末状酸化イットリウム粒子5質量部を添加し、エチルアルコールを分散媒とし、ボールミルによって2時間混合した。乾燥後、この混合粉末を $60\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ のプレス金型に充填し、成形圧 19.6 MPa でプレス成形を行い、厚さ 10 mm の成形体を得た。該成形体を雰囲気制御電気炉で窒素雰囲気下で、室温から $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ までを $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温し、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ までを $400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温し $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ で4時間保持して熱処理した。

【0029】

得られた焼結体の特性は、気孔率65%、平均細孔直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、熱膨張係数 $3.1\times 10^{-6}/\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、であった。また、例1と同様に測定した室温での3点曲げ強度は 10.9 MPa であった。焼結体の組織は、窒化ケイ素マトリックスは緻密で、その内部にアクリル樹脂により形成された球状の細孔が均質に分散しているのが認められた。

【0030】

[例6]

平均粒子直径1.5 μmの窒化ケイ素粒子65質量部に対し、平均粒子直径50 μmのアクリル樹脂粒子を30質量部、粉末状スピネル粒子(MgAl₂O₄)5質量部を添加し、エチルアルコールを分散媒とし、ボールミルによって2時間混合した。乾燥後、この混合粉末を60mm×60mmのプレス金型に充填し、成形圧19.6 MPaでプレス成形し、厚さ10mmの成形体を得た。該成形体を雰囲気制御電気炉で窒素雰囲気下で、室温から500℃までを60℃/hで昇温し、500℃から1750℃までを400℃/hで昇温し1750℃で2時間保持して熱処理した。

【0031】

得られた焼結体の特性は、気孔率60%、平均細孔直径12 μm、熱膨張係数 3.1×10^{-6} /℃、であった。また、例1と同様に測定した室温で3点曲げ強度は10.8 MPaであった。焼結体の組織は、窒化ケイ素マトリックスは緻密で、その内部にアクリル樹脂により形成された球状の細孔が均質に分散しているのが認められた。

【0032】

[例7]

金属酸化物粒子を無添加とすること以外は、例1と同様にした。得られた焼結体の特性は、気孔率75%、平均細孔直径12 μm、熱膨張係数 3.0×10^{-6} /℃、であった。また、例1と同様に測定した室温での3点曲げ強度は8 MPaと低強度であった。焼結体の組織は、窒化ケイ素マトリックスが多孔質となっており、その内部にアクリル樹脂により形成された球状の細孔が分散しているのが認められた。

【0033】

[例8]

平均粒子直径50 μmの金属ケイ素粒子100質量部に対し、平均粒子直径50 μmのアクリル樹脂粒子を30質量部を添加し、エチルアルコールを分散媒とし、ボールミルによって2時間混合した。乾燥後、この混合粉末を40mm×6

0 mmのプレス金型に充填し、成形圧 19. 6 MPaでプレス成形を行い、厚さ 10 mmの成形体を得た。該成形体を雰囲気制御電気炉で窒素雰囲気下で、室温から 500°Cまでを 60°C/h で昇温し、500°Cから 1600°Cまでを 400°C/h で昇温し 1600°Cで 4 時間保持して熱処理した。

【0034】

得られた焼結体の特性は、気孔率 60%、平均細孔直径 20 μm、であった。しかし、得られた焼結体内に多くのシリコン金属の残留が認められ、その熱膨張係数は $4.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と高熱膨張であった。この試料の、例 1 と同様に測定した室温での 3 点曲げ強度は、9 MPa であった。

【0035】

【発明の効果】

本製造法により、脱塵や除塵に適した窒化ケイ素フィルタを容易に製造できる。本発明によって得られる窒化ケイ素フィルタは、平均細孔直径がディーゼルパーティキュレートの捕集に最適であり、気孔率も従来のものより大きく、しかも強度も充分にあり、かつ耐食性にも優れていることからディーゼルパーティキュレートの除去フィルタに使用すると、パーティキュレート捕集率の高い、しかも耐久性に優れたディーゼルパーティキュレートフィルタが得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】窒化ケイ素粒子を出発原料とし、除塵や脱塵に最適な窒化ケイ素フィルタの製造法を提供する。

【解決手段】平均粒子直徑が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である窒化ケイ素粒子35~90%と、気孔形成剤5~60%と、金属酸化物粒子0.1~5%とを含み、かつ前記窒化ケイ素粒子と前記気孔形成剤と前記金属酸化物との含量が90%以上である成形体を窒素中で熱処理することにより窒化ケイ素フィルタを製造する。

【選択図】なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社